

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.12.028

# 不同处理工艺杨梅果汁风味成分的电子鼻检测\*

张拥军<sup>1</sup> 何杰民<sup>1</sup> 蒋家新<sup>1</sup> 杨胜利<sup>2</sup> 钱俊青<sup>2</sup>

(1. 中国计量学院生命科学学院, 杭州 310018; 2. 浙江工业大学药学院, 杭州 310014)

**【摘要】** 为评价不同处理方法对杨梅果汁风味的影响,利用电子鼻 PEN3 系统对杨梅原汁、原汁离心澄清处理以及自制的共混改性聚砜膜(孔径小于 100 nm)除菌澄清处理的 3 种不同杨梅果汁芳香成分进行检测分析。通过电子鼻系统动态采集杨梅果汁芳香成分并得到其响应值,再利用主成分分析法、线性判别法进行数据分析,结果表明利用电子鼻能够无损检测不同处理工艺的杨梅果汁风味成分。

**关键词:** 电子鼻 杨梅汁 检测 共混改性聚砜膜

**中图分类号:** TS207.3; TS255.44; S667.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)12-0134-04

## Electronic Nose Monitoring for Myrica Rubra Juice Using Different Treatment Techniques

Zhang Yongjun<sup>1</sup> He Jiemin<sup>1</sup> Jiang Jiaxin<sup>1</sup> Yang Shengli<sup>2</sup> Qian Junqing<sup>2</sup>

(1. College of Life Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(2. College of Pharmacology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

### Abstract

An electronic nose (PEN3) was used to characterize and classify three different treatment methods of the myrica rubra juice. This method firstly sampled aroma composition emanating from the myrica rubra juice by PEN3 systems and then obtained response values of PEN3. After this, data analysis was conducted by using principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA). The results of this study showed that electronic nose was able to identify the different treatment methods of the myrica rubra juice by PCA and LDA. The basic research data and approach was provided for the myrica rubra juice processing with the blend modified polysulfone membrane determinations using a portable electronic nose.

**Key words** Electronic nose, Myrica rubra juice, Monitoring, Blend modified polysulfone membrane

### 引言

杨梅果汁在加工和贮藏过程中易变色和沉淀,货架寿命较短,故提高杨梅果汁色泽稳定性、澄清和防止沉淀是杨梅果汁生产的关键问题。离心过滤或硅藻土过滤结合巴氏杀菌法是传统的澄清方式,但分离精度不高,果汁在加工、贮藏过程中容易发生变质和二次混浊的现象。膜分离技术由于具有分离精

度高、可在常温下连续操作、操作简单、维护方便、节能、无二次污染等诸多优点,被越来越多地应用于澄清果汁的生产中。

水果的气味是评价其品质的重要手段,也是影响消费者购买的主要因素之一。水果都具有各自不同的香味和特殊的气味,气味的检测一般采用气相色谱法(GC)、色谱-质谱联用技术(GC-MS)与电化学方法,但这些检测方法检测费用昂贵、检测周期

收稿日期: 2010-01-21 修回日期: 2010-03-08

\* 浙江省科技厅重大招标科研项目(2006C12083)

作者简介: 张拥军,教授,主要从事农产品加工研究, E-mail: yjzhang@vip.163.com

长,特别是所得气味图谱都是经样品分离后的某种成分图谱,需把分离后的结果再重组才可作对比,测试结果很难代表样品的整体气味,与人的嗅觉很难作系统化和科学化的对照。随着电子鼻传感器阵列系统技术的发展,用电子鼻来表征气味及检测品质更为可靠和合理。电子鼻检测得到的不是被测样品各种成分的定性和定量结果,而是给予样品中挥发成分的整体信息<sup>[1~7]</sup>。

鉴于杨梅果汁风味成分的复杂性,本试验采用简捷的平板超滤膜系统,以共混改性聚砜膜超滤进行澄清处理,用电子鼻无损检测技术对膜处理前、后杨梅果汁风味成分进行分析,并与离心过滤加巴氏杀菌法进行澄清处理的果汁进行对照。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

新鲜杨梅果汁,浙江海通食品集团股份有限公司;共混改性聚砜膜材料,浙江工业大学。

### 1.2 仪 器

膜分离设备采用平板超滤器,浙江大学定制生产;PEN3 型便携式电子鼻系统,德国 AIRSENSE 公司;UV-100L 型紫外-可见分光光度计;pH2HJ90B 型数显酸度计。

### 1.3 方 法

#### 1.3.1 样 品 制 备

共有 3 种杨梅果汁:①新鲜杨梅果汁。②新鲜杨梅果汁经 4 000 r/min 转速冷冻离心 20 min 后,取上清液经巴氏杀菌(70℃,25 min),冷却后得到离心后巴氏杀菌处理样品。③新鲜杨梅果汁经平板型改性聚砜膜超滤,压力控制在 0.3~0.5 MPa,取透过液得膜处理样品。

#### 1.3.2 杨 梅 果 汁 的 成 分 分 析

含水率:利用减压干燥法(GB/T5009.3—2003)测定;pH 值:利用 pH 仪测定;糖度:利用阿贝折光仪测定;澄清度:利用分光光度计在波长 650 nm 处测定杨梅果汁透光率,以蒸馏水为空白。

#### 1.3.3 电 子 鼻 检 测

试验所用 PEN3 型便携式电子鼻,包含 10 个金属氧化物传感器阵列,其敏感性和选择性达  $10^6 \sim 10^9$  级。根据气味标识并利用化学计量统计学软件对不同气味进行快速鉴别,对每一样品进行数据计算和识别,可得到样品的气味指纹图和气味标记。

准确量取样品 2 mL,注入到 150 mL 的锥形瓶中,并用保鲜膜密封 30 min 后,采用顶空抽样的方法用电子鼻检测,检测时间为 60 s,传感器清洗时间为 100 s。每类样品重复制作 12 个,3 类不同杨梅果

汁共 36 个样品。检测时先用吸附浓缩和热解吸附装置进行处理,然后注射入电子鼻中进行检测。

### 1.3.4 数 据 分 析 方 法

目前,在电子鼻中常用的模式识别方法有主成分分析、判别函数分析、聚类分析和人工神经网络,本文采用 PEN3 型电子鼻 WinMuster 软件对原始数据进行主成分分析。

## 2 结 果 与 讨 论

### 2.1 不 同 处 理 方 式 的 杨 梅 果 汁 理 化 检 测

离心后巴氏杀菌处理、共混改性聚砜膜处理与未处理的新鲜杨梅果汁,其理化检测分析结果如表 1 所示。

表 1 不同处理方式杨梅果汁的理化检测结果

Tab.1 Physicochemical index of myrica rubra juice with different treatment method

种类	理化指标			
	含水率/%	糖度/%	pH 值	澄清度/%
杨梅原汁	92.94	7.000	3.172	72.90
离心处理	93.03	7.000	3.158	86.45
膜处理	97.51	7.125	3.142	99.70

表 1 中的理化检测结果表明,经膜处理后的果汁含水率有所增加,但甜度与原汁及离心处理果汁相比基本没有变化,且膜处理后澄清度与原汁及离心处理果汁相比显著提高,说明膜处理对杨梅果汁中的营养成分影响较小,但可以大大提高果汁的澄清效果。

### 2.2 特 征 生 成 与 数 据 获 取

测量过程中,每次检测时间为 60 s,电子鼻每秒获取一组(10 个)数据,因此,对于每个样品,所获得的数据为  $10 \times 60$  的矩阵。为便于分析,选取 49、50 和 51 s 的数据组成  $10 \times 3$  的矩阵进行下一步的模式识别分析。

### 2.3 样 品 预 处 理 对 传 感 器 响 应 信 号 的 影 响

图 1 为电子鼻的 10 个传感器电导率比值随时间变化的响应曲线图,图中每一条曲线代表一个传感器,曲线代表杨梅果汁的芳香成分通过传感器通

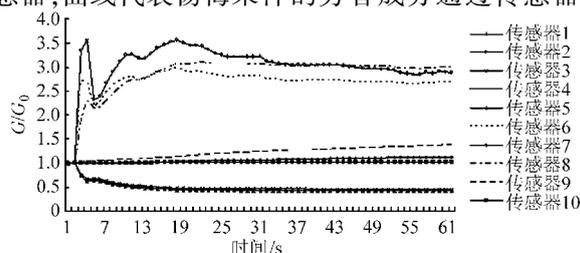


图 1 传感器对杨梅果汁样品的响应曲线

Fig.1 Typical recordings for myrica rubra juice

道时,相对电阻率( $G/G_0$ )随时间的变化情况。由图可见,样品气体经吸附浓缩和热解吸附装置处理后,电子鼻的2、6、8号传感器响应值较大,其响应曲线首先急剧升高,而后又迅速下降并最终趋于平稳。响应曲线在49~51 s之间较为平稳,因此试验取50 s。

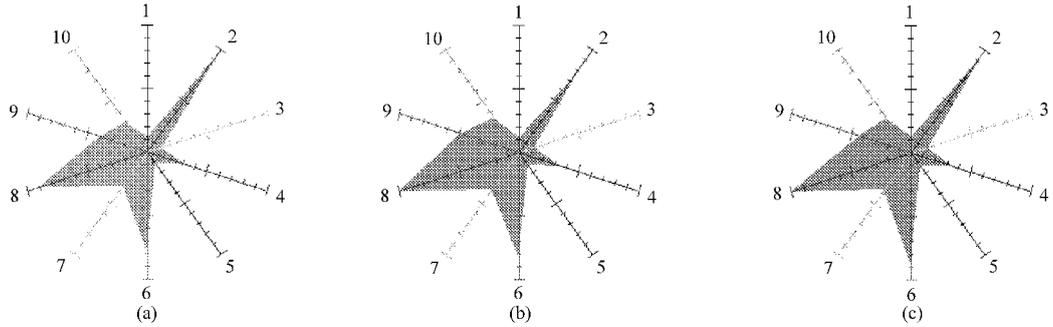


图2 杨梅原汁、膜处理及离心处理后样品的雷达图

Fig.2 Radar character of myrica rubra juice, juice treatment by membrane and centrifugalization  
(a) 杨梅原汁 (b) 膜处理 (c) 离心处理

从图2可看出,通过杨梅果汁芳香特征响应试验,可得出电子鼻对杨梅果汁的芳香成分有明显响应,并且每一个传感器对杨梅汁的响应各不相同,其中2、6、8号传感器较其他传感器有更高的相对电阻率值。2号传感器对氮氧化物类物质最为灵敏,6号传感器对甲烷类物质最为灵敏,8号传感器对乙醇类物质最为灵敏,提示杨梅果汁中的芳香成分以对传感器灵敏的这几种成分为主,通过电子鼻判断同一类香气成分之间的差异,可以更好把握香气成分的整体信息。同时,从雷达图中可以直观地看出,杨梅果汁经过不同处理方式后雷达图外形相似,说明其芳香成分经不同处理变化较小。

杨梅果汁的 Loading 分析如图3所示。利用 Loading 分析可以帮助区分当前模式下传感器的相对重要性。如果某个传感器在模式识别中负载参数近乎零,那该传感器的识别能力可以忽略不计;如果响应值较高,则该传感器就是识别传感器。图3表明,2、6号传感器在当前条件下作用较大,而1、3、4、5、7、8、9、10号传感器的作用较小。

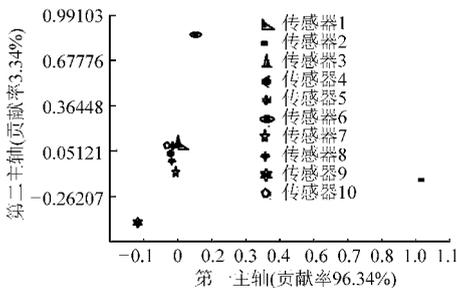


图3 杨梅果汁的 Loading 分析

Fig.3 Loading analysis for myrica rubra juice

2.4 主成分分析法分析不同处理方式的杨梅果汁  
主成分分析(principle component analysis, 简称

为更好的观察和分析电子鼻10个传感器随不同处理工艺杨梅果汁的变化,对样品的传感器信号数据进行分析,将每个传感器的最大响应值取出并标识,形成雷达图,3组样品在50 s时的雷达图检测结果如图2所示。

PCA)是一种多元统计方法,横(PC1)、纵(PC2)坐标分别表示在PCA转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率,图4为不同处理方式下杨梅果汁的PCA分析图。

图中每个椭圆代表同一处理方式杨梅果汁的数据采集点。从主成分PC1(贡献率58.02%)和PC2(贡献率27.86%)两个主轴上看,呈现出较好的单向趋势。从3组样品在横坐标的位置来看,膜处理与杨梅原汁的距离较远,与离心处理的距离较近,说明膜处理后样品成分与杨梅原汁差异较大,离心处理后样品成分与杨梅原汁的差异比膜处理的小。

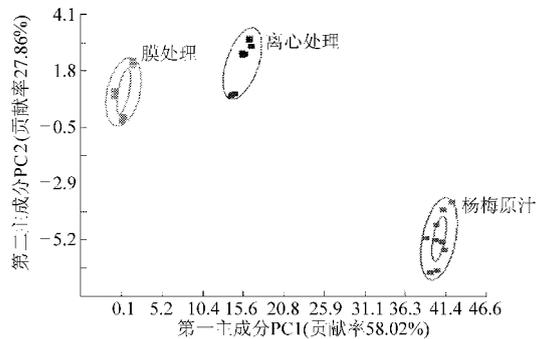


图4 不同处理的杨梅果汁 PCA 分析

Fig.4 PCA analysis of myrica rubra juice for different treatment method

从PCA中也可以完全区分经过不同处理的3组样品。第一主成分和第二主成分的总贡献率为85.88%,通过试验发现第三、四主成分在区分中不起作用,甚至有可能起到抵消的作用,因此不予考虑。

2.5 线性判别法分析不同处理方式的杨梅果汁

线性判别法(linear discriminant analysis, 简称LDA)是研究样品所属类型的一种统计方法。LDA分析利用了所有传感器的信号以提高分类的准确

性,它更加注重样品在空间的分布状态及彼此之间的距离分析,不同处理方式下杨梅果汁的 LDA 分析如图 5 所示。

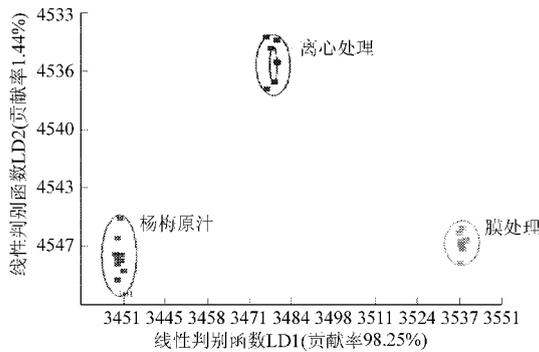


图 5 不同处理的杨梅果汁 LDA 分析图

Fig. 5 LDA analytical graph of myrica rubra juice for different treatment method

从图 5 可以看出,两判别式的总贡献率为 99.69%,判别式 LD1 和 LD2 的贡献率分别为 98.25% 和 1.44%。图中得到了较好的变化趋势:杨梅原汁、离心处理果汁与膜处理果汁容易区分,其中离心处理与杨梅原汁成分的差异小于膜处理与杨梅原汁的差异。由图中可以看出膜处理样品与杨梅原汁之间主要通过判别式 LD1 来区分(横坐标的跨

度),膜处理、杨梅原汁和离心处理样品之间主要通过判别式 LD2 来区分(纵坐标的跨度),并且无重要信息遗漏,可认定分析的有效性。

### 3 结论

(1) 通过理化检测可知,经过膜处理以及离心处理后的杨梅果汁与杨梅原汁相比,其主要成分相差较小,但膜处理可明显提高果汁的澄清效果。

(2) 分析了不同处理工艺果汁产生的特征挥发性气体,确定了氮氧化物类传感器、甲烷类传感器、乙醇类传感器等 3 类气体传感器作为杨梅果汁电子鼻的传感器阵列。

(3) 从不同处理工艺杨梅果汁的雷达图中可以直观地看出,杨梅果汁经过不同处理方式后雷达图外形相似,说明其芳香成分经不同处理变化较小。

(4) 采用电子鼻系统中的主成分分析法以及线性判别法对原始数据进行了分析,结果表明,电子鼻可以准确判别出不同处理方式的杨梅果汁。可在此基础上对不同处理工艺杨梅果汁在不同贮藏时间进行试验研究,结合传感器优化和模式识别技术,以建立便携式杨梅果汁风味检测系统。

### 参 考 文 献

- Corrado D N, Manuela Z S, Antonella M, et al. Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: application to the measurement of peach fruit characteristics[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 45(1): 107 ~ 117.
- Luca T, Manuela S, Marco M, et al. The hyphenated CSPT-potentiometric analytical system: an application for vegetable oil quality control[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 142(2): 457 ~ 463.
- Helmut G, Manuela R. Food matrices-determination of odorant partition coefficients and application of models for their prediction[J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(4): 1 208 ~ 1 216.
- Manuela Z, Bernd H, Jean Michel R, et al. Non-destructive tests on the prediction of apple fruit flesh firmness and soluble solids content on tree and in shelf life[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 77(2): 254 ~ 260.
- 张军,李小昱,王为,等. 电子鼻检测鲢鱼新鲜度的试验参数优化[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(4): 129 ~ 132. Zhang Jun, Li Xiaoyu, Wang Wei, et al. Optimization of experiment parameters for using electronic nose to evaluate freshness of silver carp[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009, 40(4): 129 ~ 132. (in Chinese)
- 王俊,胡桂仙,于勇,等. 电子鼻与电子舌在食品检测中的应用研究进展[J]. *农业工程学报*, 2004, 20(2): 292 ~ 295. Wang Jun, Hu Guixian, Yu Yong, et al. Research and application of electronic nose and electronic tongue in food inspection [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2004, 20(2): 292 ~ 295. (in Chinese)
- Brezmes J, Lobet E, Vilanova X, et al. Fruit ripeness monitoring using an electronic nose[J]. *Seneors and Actuators B: Chemical*, 2000, 69(3): 223 ~ 229.